

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-051976

(43)Date of publication of application : 19.02.2004

(51)Int.Cl.

C08L 63/00
C08K 7/00
// (C08L 63/00
C08L 57:00)

(21)Application number : 2003-155247

(71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 30.05.2003

(72)Inventor : YAGI MOTOHIRO
SHIBAYAMA KOICHI

(30)Priority

Priority number : 2002158209 Priority date : 30.05.2002 Priority country : JP

(54) EPOXY RESIN COMPOSITION AND EPOXY RESIN MOLDING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an epoxy resin composition which can produce an epoxy resin molding being excellent in mechanical physical properties, dimensional stability, heat resistance, flame retardancy, or the like, and to provide an epoxy resin molding using the composition.

SOLUTION: The epoxy resin composition comprises 100 pts.wt. of a mixture of an epoxy resin with an epoxy resin curing agent, 0.1-100 pts.wt. of a phlo-silicate, and 0.1-100 pts.wt. of a rubber component.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.03.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-51976

(P2004-51976A)

(43) 公開日 平成16年2月19日(2004.2.19)

(51) Int. Cl. ⁷	F 1	テーマコード (参考)
C 08 L 63/00	C 08 L 63/00	4 J 0 0 2
C 08 K 7/00	C 08 K 7/00	
/(C 08 L 63/00	C 08 L 63/00	A
C 08 L 57:00)	C 08 L 57:00	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2003-155247 (P2003-155247)	(71) 出願人	000002174
(22) 出願日	平成15年5月30日 (2003.5.30)		積水化学工業株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2002-158209 (P2002-158209)		大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
(32) 優先日	平成14年5月30日 (2002.5.30)	(72) 発明者	八木 元裕
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内
		(72) 発明者	柴山 晃一
			大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内
		Fターム(参考)	4J002 AC032 AC072 BG042 CD001 DJ006 DJ056 FA016 FB086 GT00

(54) 【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物及びエポキシ樹脂成形体

(57) 【要約】

【課題】 力学物性、寸法安定性、耐熱性、難燃性等に優れたエポキシ樹脂成形体を作製することのできるエポキシ樹脂組成物及びこれを用いてなるエポキシ樹脂成形体を提供する。

【解決手段】 エポキシ樹脂とエポキシ樹脂硬化剤との混合物100重量部、層状珪酸塩0.1～100重量部及びゴム成分0.1～100重量部を含有するエポキシ樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エポキシ樹脂とエポキシ樹脂硬化剤との混合物 100 重量部、層状珪酸塩 0.1～100 重量部及びゴム成分 0.1～100 重量部を含有することを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

【請求項 2】

ゴム成分は、アクリルゴム、アクリロニトリルブタジエンゴム、ポリブチレンゴム、ポリブタジエンからなる群から選択される少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 3】

層状珪酸塩は、モンモリロナイト、膨潤性マイカ、及び、ヘクトライトからなる群より選択される少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1、2 記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 4】

層状珪酸塩は、炭素数 6 以上のアルキルアンモニウムイオンを含有することを特徴とする請求項 1、2、3 記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 5】

層状珪酸塩は、広角 X 線回折測定法により測定した (001) 面の平均層間距離が 3 nm 以上であり、かつ、一部又は全部が 5 層以下に分散していることを特徴とする請求項 1 記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 6】

請求項 1、2、3、4 又は 5 記載のエポキシ樹脂組成物を用いてなることを特徴とするエポキシ樹脂成形体。

【請求項 7】

層状珪酸塩は、広角 X 線回折測定法により測定した (001) 面の平均層間距離が 3 nm 以上であり、かつ、一部又は全部が 5 層以下に分散していることを特徴とする請求項 6 記載のエポキシ樹脂成形体。

【請求項 8】

A S T M E 1354 に準拠した燃焼試験において、 50 kW/m^2 の輻射加熱条件下で 30 分間加熱することにより燃焼させた燃焼残渣を速度 0.1 cm/s で圧縮した際の降伏点応力が $4.9 \times 10^3 \text{ Pa}$ 以上であることを特徴とする請求項 7 又は 8 記載のエポキシ樹脂成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、力学物性、寸法安定性、耐熱性、低吸水性、難燃性等に優れるエポキシ樹脂成形体を作製することのできるエポキシ樹脂組成物及びこれを用いてなるエポキシ樹脂成形体に関する。

【0002】

【従来の技術】

一般に、エポキシ樹脂の力学物性を向上させるために、

無機化合物を樹脂に添加することが行われている。例えば、剛性を向上させるためには、タルクや炭酸カルシウムを樹脂中に添加する方法が知られている。しかし、十分な剛性を発現させるためには、無機化合物を大量に添加する必要があり、そうすると樹脂が本来有していた強靱性や耐衝撃性が低下する。従って、剛性と強靱性や耐衝撃性を両立することは困難であった。また、無機化合物の割合が多いと重くなるうえ、成形性が低下するという問題があった。

【0003】

この理由としては、以下が考えられる。すなわち、樹脂に無機化合物を添加する場合、樹脂分子が無機化合物の表面にて拘束されることにより力学物性が向上するとされている。通常、無機化合物は数十～数百 μm の大きさであるため、樹脂と無機化合物の界面積を大きくするためには大量の添加が必要となる。力学物性を充分向上させるためには、通常樹脂 100 重量部に対して無機化合物 100 重量部以上の添加が必要とされている。そうすると、先述したように異なる物性の両立が難しく、成形性が低下する等の問題が生じることになる。

【0004】

このような無機化合物の添加による強靱性や耐衝撃性の低下を補うために、ゴム（エラストマー）類で変性したエポキシ樹脂が知られている。しかしこの場合、耐熱性、難燃性、寸法安定性等が低下してしまうという問題があった。

【0005】

近年、少量の添加で樹脂との界面を広くとることができる無機化合物として、層状珪酸塩が注目されている。層状珪酸塩は、樹脂中に剥離分散させることで、極めて大きな界面積を得ることが出来る。熱可塑性樹脂では、非特許文献 1 にてナイロン中に層状珪酸塩を剥離分散させた例が報告されており、4.2 重量%の層状珪酸塩の添加で引張弾性率が 1.9 倍向上したとされている。

【0006】

一方、エポキシ樹脂においては、特許文献 1 に、有機化した層状珪酸塩とビスフェノール A 型のエポキシ樹脂とを 80 度にて混合した後、硬化剤アミノジフェニルスルフォンとさらに混合して、200 度にて圧縮成型することにより、エポキシ樹脂中で層状珪酸塩を剥離分離させる方法が開示されている。

しかしながら、この方法は、工程が複雑であり、圧縮成型では、薄厚の形状の成形体を得ることが困難であるという問題点があった。

【0007】

薄厚の熱硬化性樹脂シート、フィルムの用途としては、ポリイミド等によるフレキシブルプリント基板や、電子機器に用いられる多層プリント基板がある。

電子機器に用いられる多層プリント基板は、複数層の絶縁基板により構成されており、この層間絶縁基板に、熱

又は光硬化性樹脂シートや熱硬化性樹脂をガラスクロスに含浸させた熱硬化性樹脂プリプレグが用いられている。

近年、フィルム、シート一般については、ダウンサイジングが特に望まれており、例えば、多層プリント基板分野では、基板の高密度化、薄型化に伴い、シート、プリプレグについても、厚さを薄くすることが課題となっている。

一方、薄厚であっても、基板としては高い信頼性が必要とされているため、高強度や高耐熱性、低吸水性、難燃性等の性能を向上させる必要がある。

【0008】

また、工業用途に用いられる高分子材料は、近年、廃プラスチックの処理や環境ホルモンの問題から、環境に優しい材料であることが求められており、環境適応型材料への転換が望まれている。具体的には、例えば、燃焼時のダイオキシン発生等の問題に対処するために、含ハロゲン型難燃剤からノンハロゲン型難燃剤への転換が検討されている。含ハロゲン型難燃剤は、難燃化の効果が高く、成形性の低下や成形品の力学物性の低下等も比較的少ないが、これを使用した場合、成形加工時や燃焼時に多量のハロゲン系ガスを発生する恐れがあり、発生したハロゲン系ガスにより機器が腐食したり、人体への好ましくない影響があるため、安全性の面からも含ハロゲン型難燃剤を使用しない、いわゆるノンハロゲン難燃化処理技術や処理方法の確立が強く望まれている。

【0009】

このため、近年、環境適応型材料への転換のために、ノンハロゲン型難燃剤を使用した材料の開発がなされている。しかし、ノンハロゲン型難燃剤の場合、必要な難燃性を発現させるためには大量の難燃剤を配合する必要があるため、耐熱性や寸法安定性等の点で、含ハロゲン型難燃剤を使用した従来の材料に及ばないという問題点があった。

【0010】

【特許文献1】

特許第3014674号

【非特許文献1】

高分子42巻7月号(1993年)

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、力学物性、寸法安定性、耐熱性、難燃性等に優れるエポキシ樹脂成形体を作製することのできるエポキシ樹脂組成物及びこれを用いてなるエポキシ樹脂成形体を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明は、エポキシ樹脂とエポキシ樹脂硬化剤との混合物100重量部、層状珪酸塩0.1～100重量部及びゴム成分0.1～100重量部を含有するエポキシ樹脂

組成物である。

以下に本発明を詳述する。

【0013】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂とエポキシ樹脂硬化剤との混合物、層状珪酸塩及びゴム成分を含有する。

上記エポキシ樹脂とは、少なくとも1個のエポキシ基を有する有機化合物を言う。上記エポキシ樹脂中のエポキシ基の数は、1分子当たり1個以上であることが好ましく、1分子当たり2個以上であることがより好ましい。ここで1分子当たりのエポキシ基の数は、エポキシ樹脂中のエポキシ基の総数をエポキシ樹脂中の分子の総数で除算して求められる。

【0014】

上記エポキシ樹脂としては特に限定されず、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂、トリスフェノールメタントリグリシジルエーテル等の芳香族エポキシ樹脂及びこれらの水添化物や臭素化物；3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシ-2-メチルシクロヘキシルメチル3,4-エポキシ-2-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシル)アジペート、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル-5,5-スピロ-3,4-エポキシ)シクロヘキサノン-メタジオキサン、ビス(2,3-エポキシシクロペンチル)エーテル等の脂環族エポキシ樹脂；1,4-ブタンジオールのジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールのジグリシジルエーテル、グリセリンのトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンのトリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールのジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールのジグリシジルエーテル、炭素数が2～9個(好ましくは2～4個)のアルキレン基を含むポリオキシアルキレングリコールやポリテトラメチレンエーテルグリコール等を含む長鎖ポリオール、ポリグリシジルエーテル等の脂肪族エポキシ樹脂；フタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ジグリシジル-p-オキシ安息香酸、サリチル酸のグリシジルエーテル-グリシジルエステル、ダイマー酸グリシジルエステル等のグリシジルエステル型エポキシ樹脂及びこれらの水添化物；トリグリシジルイソシアヌレート、環状アルキレン尿素のN,N'-ジグリシジル誘導体、

p-アミノフェノールのN, N, O-トリグリシジル誘導体、m-アミノフェノールのN, N, O-トリグリシジル誘導体等のグリシジルアミン型エポキシ樹脂及びこれらの水添化物；グリシジル（メタ）アクリレートと、エチレン、酢酸ビニル、（メタ）アクリル酸エステル等のラジカル重合性モノマーとの共重合体；エポキシ化ポリブタジエン等の共役ジエン化合物を主体とする重合体又はその部分水添物の重合体の不飽和炭素の二重結合をエポキシ化したもの；エポキシ化SBS等の「ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロック」と「共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロック」またはその部分水添物の重合体ブロック」とを同一分子内にもつブロック共重合体の共役ジエン化合物の不飽和炭素の二重結合をエポキシ化したもの；1分子当たり1個以上（好ましくは2個以上）のエポキシ基を有するポリエステル樹脂；上記各種エポキシ樹脂の構造中にウレタン結合やポリカプロラクトン結合を導入したウレタン変成エポキシ樹脂やポリカプロラクトン変成エポキシ樹脂等の各種エポキシ樹脂が挙げられる。これらのうち市販されているものとしては、例えば、「EHPE-3150」（軟化温度71℃、ダイセル化学工業社製）等が挙げられる。なかでも、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂を含むことが好ましい。これらのエポキシ樹脂は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0015】

上記エポキシ樹脂の分子量は特に限定されないが、少なくとも重量平均分子量が10000以上のエポキシ樹脂を含むことが好ましい。

また、エポキシ樹脂以外に、少なくとも1つのオキシラン環を有する樹脂又はオリゴマーが添加されてもよい。

【0016】

上記エポキシ樹脂硬化剤としては特に限定されず、従来公知の各種エポキシ樹脂用の硬化剤を用いることができる。また、必要に応じて、硬化触媒と硬化剤との混合物を、エポキシ樹脂として用いてもよい。例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ポリオキシプロピレンジアミン、ポリオキシプロピレントリアミン等の鎖状脂肪族アミン及びその誘導体；メンセンジアミン、イソフォロンジアミン、ビス（4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル）メタン、ジアミノジシクロヘキシルメタン、ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、N-アミノエチルピペラジン、3, 9-ビス（3-アミノプロピル）2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ（5, 5）ウンデカン等の環状脂肪族アミン及びその誘導体；m-キシレンジアミン、 α -（m/pアミノフェニル）エチルアミン、m-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノジ

エチルジメチルジフェニルメタン、 α , α' -ビス（4-アミノフェニル）-p-ジイソプロピルベンゼン等の芳香族アミン及びその誘導体；これらの各種アミン化合物とコハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカ二酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ジヒドロイソフタル酸、テトラヒドロイソフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸等のカルボン酸類とから合成されるポリアミノアミド及びその誘導体；これらの各種アミン化合物とジアミノジフェニルメタンビスマレイミド等のマレイミド化合物とから合成されるポリアミノイミド及びその誘導体；これらの各種アミン化合物とケトン化合物とから合成されるケチミン化合物及びその誘導体；これらの各種アミン化合物とエポキシ化合物、尿素、チオ尿素、アルデヒド化合物、フェノール化合物、アクリル系化合物等の化合物とから合成されるポリアミノ化合物；N, N'-ジメチルピペラジン、ピリジン、ピコリン、ベンジルジメチルアミン、2-（ジメチルアミノメチル）フェノール、2, 4, 6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、1, 8-ジアザビスシクロ（5, 4, 0）ウンデセン-1等の三級アミン化合物及びその誘導体；2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール等のイミダゾール化合物及びその誘導体；1, 3-ビス（ヒドラジノカルボエチル）-5-イソプロピルヒダントイン、7, 11-オクタデカジエン-1, 18-ジカルボヒドラジド、エイコサン2酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド等のヒドラジド化合物及びその誘導体；ジシアンジアミド及びその誘導体；2, 4-ジアミノ-6-ビニル-1, 3, 5-トリアジン等のメラミン化合物及びその誘導体；フタル酸無水物、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、エチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート、グリセロールトリアンヒドロトリメリテート、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ナジック酸無水物、メチルナジック酸無水物、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、5-（2, 5-ジオキソテトラヒドロフリル）-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸-無水マレイン酸付加物、ドデセニル無水コハク酸、ポリアゼライン酸無水物、ポリドデカン二酸無水物、クロレンド酸無水物等の酸無水物及びその誘導体；フェノールノボラック、o-クレゾールノボラック、p-クレゾールノボラック、t-ブチルフェノールノボラック、ジシクロペンタジエンクレゾール、等のフェノール化合物及びその誘導体；6フッ化アンチモン、6フッ化リン、4フッ化ホウ素等を対アニオンとしたベンジルスルホニウム塩、ベンジルアンモニウム塩、ベンジルピリジニウム

塩、ベンジルホスホニウム塩等のイオン性の熱潜在性カチオン重合触媒；N-ベンジルフタルイミド、芳香族スルホン酸エステル、等の非イオン性の熱潜在性カチオン重合触媒；6フッ化アンチモン、6フッ化リン、4フッ化ホウ素等を対アニオンとした芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ハロニウム塩、芳香族スルホニウム塩等のオニウム塩類や、鉄-アレン錯体、チタノセン錯体、アリアルシラノール-アルミニウム錯体等の有機金属錯体類等のイオン性の光潜在性カチオン重合開始剤；ニトロベンジルエステル、スルホン酸誘導体、リン酸エステル、フェノールスルホン酸エステル、ジアゾナフトキノン、N-ヒドロキシイミドスホナート等の非イオン性の光潜在性カチオン重合開始剤等が挙げられる。なかでも、ジシアンジアミド、フェノールノボラック樹脂、ビスフェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂を含むことが好ましく、更に、硬化触媒としてイミダゾール化合物を含むことが好ましい。

これらのエポキシ樹脂硬化剤は単独で用いられてもよく、二種以上が併用されてもよい。

【0017】

上記エポキシ樹脂硬化剤の配合量としては、エポキシ樹脂中のエポキシ基1モルに対する、エポキシ基と反応性を有する基、例えば、活性水素、フェノール性ヒドロキシル基、カルボキシル基等の好ましい下限が0.1モル、好ましい上限が10モルであり、より好ましい下限が0.5モル、より好ましい上限が2モルである。

【0018】

上記ゴム成分としては特に限定されないが、アクリルゴム、アクリロニトリルブタジエンゴム、ポリブチレンゴム、ポリブタジエンからなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましい。また、上記ゴム成分は、カルボキシル基、酸無水物基、アミノ基、アミド基、エポキシ基、ヒドロキシル基等の官能基を有するものが好ましい。これらの官能基を有することにより、硬化時にエポキシ樹脂と反応して架橋構造に取り込まれるため、耐熱性の低下を引き起し難い。

このようなゴム成分としては、例えば、カルボキシル基含有アクリロニトリルブタジエンゴム、エポキシ基含有アクリロニトリルブタジエンゴム、カルボキシル基含有アクリルゴム、エポキシ基含有アクリルゴム等が挙げられる。これらは、アクリロニトリル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アクリル酸誘導体、メタクリル酸誘導体、ブタジエン等を乳化重合法等により共重合することにより得られる。これらは、例え*

*ば乳化重合法より製造することができる。

【0019】

更に、上記ゴム成分は、粒子状の架橋ゴムであることが好ましい。架橋ゴムであることにより、エポキシ樹脂の相と非相溶な状態で存在するため、耐熱性の低下を引き起し難い。

上記ゴム成分が粒子状の架橋ゴムである場合には、その粒子径の好ましい下限は1nm、好ましい上限は10000nmである。1nm未満であると、強靱性や耐衝撃性の改善効果が見られないことがあり、10000nmを超えると、層状珪酸塩のナノメートルスケールでの分散による効果が十分に得られないことがある。より好ましい下限は50nm、より好ましい上限は1000nmである。

【0020】

上記ゴム成分の配合量の下限は、エポキシ樹脂とエポキシ樹脂硬化剤との混合物100重量部に対して0.1重量部、上限は100重量部である。0.1重量部未満であると、強靱性や耐衝撃性の改善効果が見られないことがあり、100重量部を超えると、耐熱性が低下し、また層状珪酸塩のナノメートルスケールでの分散による効果が十分に得られないことがある。好ましい下限は1重量部、好ましい上限は20重量部である。

【0021】

上記層状珪酸塩とは、層間に交換性陽イオンを有する珪酸塩鉱物を意味する。

上記層状珪酸塩としては特に限定されず、例えば、モンモリロナイト、サポナイト、ヘクトライト、バイデライト、ステブンスサイト、ノントロナイト等のスメクタイト系粘土鉱物、パーミキュライト、ハロイサイト、膨潤性マイカ等が挙げられる。なかでも、モンモリロナイト、膨潤性マイカ、及び、ヘクトライトからなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。上記層状珪酸塩は天然物又は合成物のいずれであってもよい。これらは単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0022】

上記層状珪酸塩としては、下記式(2)で定義される形状異方性効果の大きいスメクタイト系粘土鉱物や膨潤性マイカを用いることが好ましい。形状異方性効果の大きい層状珪酸塩を用いることにより、本発明のエポキシ樹脂組成物はより優れた力学的物性を有するものとなる。

【0023】

【数1】

$$\text{形状異方性効果} = \text{薄片状結晶の積層面の表面積} / \text{薄片状結晶の積層側面の表面積} \quad (2)$$

【0024】

上記層状珪酸塩の形状としては特に限定されるものではないが、平均長さの好ましい下限は0.01μm、上限

は3μm、厚さの好ましい下限は0.001μm、上限は1μm、アスペクト比の好ましい下限は20、上限は500であり、平均長さのより好ましい下限は0.05

μm、上限は2 μm、厚さのより好ましい下限は0. 0 1 μm、上限は0. 5 μm、アスペクト比のより好ましい下限は50、上限は200である。

【0025】

上記層状珪酸塩の層間に存在する交換性金属カチオンとは、層状珪酸塩の結晶表面上に存在するナトリウムやカルシウム等の金属イオンのことであり、これらの金属イオンは、カチオン性物質とのカチオン交換性を有するため、カチオン性を有する種々の物質を上記層状珪酸塩の結晶層間に挿入（インターカレート）することができる。

【0026】

上記層状珪酸塩のカチオン交換容量は、特に限定されるものではないが、好ましい下限が50ミリ等量/100g、上限が200ミリ等量/100gである。層状珪酸塩のカチオン交換容量が50ミリ等量/100g未満であると、カチオン交換により層状珪酸塩の結晶層間にインターカレートされるカチオン性物質の量が少なくなるために、結晶層間が十分に非極性化（疎水化）されないことがあり、200ミリ等量/100gを超えると、層状珪酸塩の結晶層間の結合力が強固になりすぎて、結晶薄片が剥離し難くなることもある。

【0027】

本発明においては、予め層状珪酸塩の層間をカチオン性界面活性剤でカチオン交換して、疎水化しておくことが好ましい。予め層状珪酸塩の層間を疎水化しておくことにより、層状珪酸塩とエポキシ樹脂との親和性が高まり、層状珪酸塩をエポキシ樹脂中により均一に微分散させることができる。

【0028】

上記カチオン性界面活性剤としては特に限定されず、例えば、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩等が挙げられる。なかでも、層状珪酸塩の結晶層間を十分に非極性化（疎水化）し得ることから、炭素数6以上のアルキル鎖を有する4級アンモニウム塩（炭素数6以上のアルキルアンモニウム塩）が好適に用いられる。

【0029】

上記4級アンモニウム塩としては特に限定されず、例えば、トリメチルアルキルアンモニウム塩、トリエチルアルキルアンモニウム塩、トリブチルアルキルアンモニウム塩、ジメチルジアルキルアンモニウム塩、ジブチルジアルキルアンモニウム塩、メチルベンジルジアルキルアンモニウム塩、ジベンジルジアルキルアンモニウム塩、トリアルキルメチルアンモニウム塩、トリアルキルエチルアンモニウム塩、トリアルキルブチルアンモニウム塩、芳香環を有する4級アンモニウム塩、トリメチルフェニルアンモニウム等の芳香族アミン由来の4級アンモニウム塩、ポリエチレングリコール鎖を二つ有するジアルキル4級アンモニウム塩、ポリプロピレングリコール鎖を二つ有するジアルキル4級アンモニウム塩、ポリエ

チレングリコール鎖を一つ有するトリアルキル4級アンモニウム塩、ポリプロピレングリコール鎖を一つ有するトリアルキル4級アンモニウム塩が挙げられる。この中でも特にラウリルトリメチルアンモニウム塩、ステアリルトリメチルアンモニウム塩、トリオクチルメチルアンモニウム塩、ジステアリルジメチルアンモニウム塩、ジ硬化牛脂ジメチルアンモニウム塩、ジステアリルジベンジルアンモニウム塩、N-ポリオキシエチレン-N-ラウリル-N, N-ジメチルアンモニウム塩等が好適である。これらの4級アンモニウム塩は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0030】

上記4級ホスホニウム塩としては特に限定されず、例えば、ドデシルトリフェニルホスホニウム塩、メチルトリフェニルホスホニウム塩、ラウリルトリメチルホスホニウム塩、ステアリルトリメチルホスホニウム塩、トリオクチルメチルホスホニウム塩、ジステアリルジメチルホスホニウム塩、ジステアリルジベンジルホスホニウム塩等が挙げられる。これらの4級ホスホニウム塩は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0031】

本発明で用いられる層状珪酸塩は、上述のような化学処理によってエポキシ樹脂中への分散性を向上させることができる。上記化学処理は、カチオン性界面活性剤によるカチオン交換法（以下、化学修飾（1）法ともいう）に限定されるものではなく、例えば、以下に示す化学修飾（2）～化学修飾（6）法の各種化学処理法によっても実施することができる。これらの化学修飾法は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

なお、化学修飾（1）法を含め、以下に示す各種化学処理法によってエポキシ樹脂中への分散性を向上させた層状珪酸塩を、以下、「有機化層状珪酸塩」ともいう。

【0032】

化学修飾（2）法は、化学修飾（1）法で化学処理された有機化層状珪酸塩の結晶表面に存在する水酸基を、これと化学結合し得る官能基、又は、化学結合はしなくとも化学的親和性の大きい官能基を分子末端に1個以上有する化合物で化学処理する方法である。

【0033】

化学修飾（3）法は、化学修飾（1）法で化学処理された有機化層状珪酸塩の結晶表面に存在する水酸基を、これと化学結合し得る官能基、又は、化学結合はしなくとも化学的親和性の大きい官能基及び反応性官能基を分子末端に1個以上有する化合物で化学処理する方法である。

【0034】

化学修飾（4）法は、化学修飾（1）法で化学処理された有機化層状珪酸塩の結晶表面を、アニオン性界面活性

を有する化合物で化学処理する方法である。

【0035】

化学修飾（５）法は、化学修飾（４）法において、アニオン性界面活性を有する化合物の分子鎖中のアニオン部位以外に反応性官能基を１個以上有する化合物で化学処理する方法である。

【0036】

化学修飾（６）法は、上記化学修飾（１）法～化学修飾（５）法のいずれかの方法で化学処理された有機化層状珪酸塩に、更に、例えば、無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル系樹脂のような層状珪酸塩と反応可能な官能基を有する樹脂を添加した組成物を用いる方法である。

【0037】

上記化学修飾（２）法における、水酸基と化学結合し得る官能基、又は、化学結合はしなくとも化学的親和性の大きい官能基としては特に限定されず、例えば、アルコキシ基、グリシジル基、カルボキシ基（二塩基性酸無水物も包含する）、水酸基、イソシアネート基、アルデヒド基等の官能基や、水酸基との化学的親和性が高いその他の官能基等が挙げられる。また、上記水酸基と化学結合し得る官能基、又は、化学結合はしなくとも化学的親和性の大きい官能基を有する化合物としては、特に限定されるものではないが、例えば、上記に例示した官能基を有するシラン化合物、チタネート化合物、グリシジル化合物、カルボン酸類、アルコール類等が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いられても良いし、２種類以上が併用されても良い。

【0038】

上記シラン化合物としては特に限定されず、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（β-メトキシエトキシ）シラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルジメチルメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、γ-アミノプロピルジメチルエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、N-β-（アミノエチル）γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β-（アミノエチル）γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-β-（アミノエチル）γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。これらのシラン化合物は、単独で用いられても良いし、２種類以上が併用さ

れても良い。

【0039】

化学修飾（４）法及び化学修飾（５）法における、アニオン性界面活性を有する化合物、アニオン性界面活性を有し分子鎖中のアニオン部位以外に反応性官能基を１個以上有する化合物としては、イオン相互作用により層状珪酸塩を化学処理できるものであれば特に限定されず、例えば、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、高級アルコール硫酸エステル塩、第２級高級アルコール硫酸エステル塩、不飽和アルコール硫酸エステル塩等が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いられても良いし、２種類以上が併用されても良い。

【0040】

上記層状珪酸塩は、本発明のエポキシ樹脂組成物において、広角X線回折測定法により測定した（001）面の平均層間距離が3 nm以上であり、かつ、一部又は全部が5層以下に分散していることが好ましい。より好ましくは、上記平均層間距離が3.5 nm以上であり、かつ、一部又は全部が5層以下に分散している。なお、本明細書において、上記層状珪酸塩の平均層間距離とは、層状珪酸塩の微細薄片状結晶を層とした場合の平均の層間距離を意味し、X線回折ピーク及び透過型電子顕微鏡撮影、即ち、広角X線回折測定法により、算出することができる。

上記層状珪酸塩が高分散していることにより、本発明のエポキシ樹脂組成物を用いれば、後述するように、難燃性や力学的特性に優れたエポキシ樹脂成形体を得ることができる。

【0041】

上記層状珪酸塩の配合量の下限は、上記エポキシ樹脂とエポキシ樹脂硬化剤との混合物100重量部に対して0.1重量部、上限は100重量部である。0.1重量部未満であると、難燃性や力学物性の改善効果が小さくなり、100重量部を超えると、密度（比重）が高くなり、また、機械的強度も低下することから実用性に乏しくなる。好ましい下限は1重量部、好ましい上限は50重量部である。1重量部未満であると本発明のエポキシ樹脂組成物を薄く成形する際に十分な難燃効果が得られないことがあり、50重量部を超えると成形性が低下することがある。より好ましい下限は5重量部、より好ましい上限は20重量部である。5～20重量部であると力学物性、工程適性に問題となる領域はなく、十分な難燃効果が得られる。

【0042】

エポキシ樹脂組成物中に層状珪酸塩を分散させる方法としては特に限定されず、例えば、上記有機化層状珪酸塩を用いる方法；エポキシ樹脂と層状珪酸塩とを常法により混合した後、発泡させる方法；分散剤を用いる方法等が挙げられる。これらの分散方法を用いることにより、

エポキシ樹脂組成物中に層状珪酸塩をより均一かつ微細に分散させることができる。

【0043】

上記のエポキシ樹脂と層状珪酸塩とを常法により混合した後、発泡させる方法は、発泡剤を用いてエポキシ樹脂を発泡させ、その発泡エネルギーを層状珪酸塩の分散エネルギーに転換する方法である。

上記発泡剤としては特に限定されず、例えば、気体状発泡剤、易揮発性液状発泡剤、加熱分解型固体状発泡剤等が挙げられる。これらの発泡剤は、単独で用いられても

【0044】

層状珪酸塩の存在下でエポキシ樹脂を発泡させることにより層状珪酸塩をエポキシ樹脂組成物中に分散せしめる方法としては特に限定されず、例えば、エポキシ樹脂とエポキシ樹脂硬化剤との混合物100重量部及び層状珪酸塩0.1～100重量部とからなる樹脂組成物に対し、気体状発泡剤を高圧下で含浸させた後、この気体状発泡剤を上記樹脂組成物内で気化させることにより、発泡体を形成せしめることによる方法；層状珪酸塩の層間に予め加熱分解型発泡剤を含有させ、その加熱分解型発泡剤を加熱により分解させて、発泡体を形成せしめることによる方法等が挙げられる。

【0045】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、実質的にハロゲン系組成物を含有しない難燃剤と組み合わせて使用することができる。

なお、実質的にハロゲン系組成物を含有しないとは、難燃剤の製造工程上の都合等により微量のハロゲンが混入することはかまわないということを意味する。

【0046】

上記難燃剤としては特に限定されず、例えば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ドーソナイト、アルミン酸化カルシウム、2水和石こう、水酸化カルシウム等の金属水酸化物；金属酸化物；赤リンやポリリン酸アンモニウム等のリン系化合物；メラミン、メラミンシアヌレート、メラミンイソシアヌレート、リン酸メラミン及びこれらに表面処理が施されたもののようなメラミン誘導体等の窒素系化合物、フッ素樹脂、シリコーンオイル、ハイドロタルサイト等の層状複水和物；シリコーン-アクリル複合ゴム等が挙げられる。なかでも金属水酸化物及びメラミン誘導体が好適に用いられる。

上記金属水酸化物のなかでも、特に水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウムが好ましく、これらは各種の表面処理剤により表面処理が施されているものであってもよい。上記表面処理剤としては特に限定されず、例えば、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、PVA系表面処理剤、エポキシ系表面処理剤等が挙げられる。これらの難燃剤は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0047】

上記難燃剤が金属水酸化物である場合、エポキシ樹脂とエポキシ樹脂硬化剤との混合物100重量部に対する好ましい含有量の下限は0.1重量部、上限は100重量部である。0.1重量部未満であると、これらを含有することによる難燃化効果を十分に得られないことがあり、100重量部を超えると、密度（比重）が高くなりすぎて、実用性が乏しくなったり、柔軟性や伸度が極端に低下したりすることがある。含有量のより好ましい下限は5重量部、上限は80重量部であり、含有量の更に好ましい下限は10重量部、上限は70重量部である。

5重量部未満であると、薄膜に成形した時に十分な難燃化効果が得られないことがあり、80重量部を超えると、高温での工程中に膨れ等による不良率が高くなることがある。10～70重量部の範囲であると力学物性、電気物性、工程適性に問題となる領域がなく、十分な難燃性を発現するので好適である。

【0048】

上記難燃剤がメラミン誘導体である場合、エポキシ樹脂とエポキシ樹脂硬化剤との混合物100重量部に対する好ましい含有量の下限は0.1重量部、上限は100重量部である。0.1重量部未満であると、これらを含有することによる難燃化効果を十分に得られないことがあり、100重量部を超えると、柔軟性や伸度等力学物性が極端に低下することがある。含有量のより好ましい下限は5重量部、上限は70重量部であり、含有量の更に好ましい下限は10重量部、上限は50重量部である。5重量部未満であると、薄膜に成形した時に十分な難燃化効果が得られないことがあり、70重量部を超えると、柔軟性や伸度等力学物性が極端に低下することがある。10～70重量部の範囲であると力学物性、電気物性、工程適性に問題となる領域はなく、十分な難燃性を発現するので好適である。

【0049】

本発明のエポキシ樹脂組成物中には、強靱性や耐衝撃性を向上させるために、エポキシ樹脂以外の熱可塑性樹脂を添加してもよい。例えば、ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、官能基変性されたポリフェニレンエーテル系樹脂；ポリフェニレンエーテル系樹脂又は官能基変性されたポリフェニレンエーテル系樹脂と相溶し得る熱可塑性樹脂との混合物；脂環式炭化水素系樹脂、熱可塑性ポリイミド系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂、ポリエステルイミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）系樹脂、ポリエーテルサルフォン樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリビニルアセタール系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリ（メタ）アクリル酸エステル系樹脂、ポリオキシメチレ

ン系樹脂等が挙げられる。なかでもポリフェニレンエーテル系樹脂、官能基変性されたポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂又は官能基変性されたポリフェニレンエーテル系樹脂とポリスチレン系樹脂との混合物、脂環式炭化水素系樹脂及び熱可塑性ポリイミド系樹脂等が好適に用いられる。

【0050】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、他の材料への密着性をよくするために、カップリング剤を配合することもできる。カップリング剤としては、シランカップリング剤が好ましい。シランカップリング剤としては、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N- β -アミノエチル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0051】

更に、イオン性不純物を吸着して、吸湿時の絶縁信頼性をよくするために、無機イオン吸着剤を配合することができる。無機イオン吸着剤の配合量の好ましい下限は、エポキシ樹脂とエポキシ樹脂硬化剤との混合物100重量部に対して、0.5重量部、好ましい上限は10重量部である。0.5重量部未満であると、添加の効果がみられないことえあり、10重量部を超えると、耐熱性が低下したりすることがある。より好ましい下限は2重量部、より好ましい上限は7重量部である。

無機イオン吸着剤には、無機イオンを吸着するものと、イオン交換反応を示す無機イオン交換体と、この両者の性質をあわせもつものがある。無機イオンを吸着するものは、多孔性固体の吸着性を利用して液体、固体から物質移動を行いイオンを分離する無機物質であり、耐熱性、耐薬品性に優れた活性炭、天然及び合成ゼオライト、シリカゲル、活性アルミナ、活性白土等が挙げられる。無機イオン交換体は、イオン交換反応により液体、固体からイオンを分離するものであり、合成アルミノケイ酸塩、例えば合成ゼオライト、金属の含水酸化物、例えば水和五酸化アンチモン、多価金属の酸性塩、例えばリン酸ジルコニウム等が挙げられる。シリカゲルや活性白土も無機イオン交換体として作用する。ハイドロタルサイトはハロゲンを捕捉することが知られており、無機イオン交換体の一種である。

【0052】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、必要により、銅がイオン化して溶け出すのを防止するため、銅害防止剤として知られる化合物、例えば、トリアジンチオール化合物、ビスフェノール系還元剤を配合することもできる。ビスフェノール系還元剤としては、2, 2'-メチレンビス-(4-メチル-6-第3-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス-(3-メチル-6-第3-ブチルフェノール)等が挙げられる。

【0053】

本発明のエポキシ樹脂組成物には、更に、必要に応じて適宜添加剤が含有されてもよい。上記添加剤としては特に限定されず、例えば、酸化防止剤、耐候剤、紫外線吸収剤、滑剤等が挙げられる。

【0054】

本発明のエポキシ樹脂組成物を製造する方法としては特に限定されず、種々の方法を用いることができる。例えば、エポキシ樹脂、層状珪酸塩等を、押出機、二本ロール、バンバリーミキサー等で熔融混練する方法；エポキシ樹脂と層状珪酸塩との両者が溶解する有機溶媒中で混合する方法等が挙げられる。

【0055】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、有機溶媒に溶解して溶液とし、キャストすることや、熔融混練してシート金型より押出成形することで、シート状に成形することができる。

このような本発明のエポキシ樹脂組成物を用いてなるエポキシ樹脂成形体もまた、本発明の1つである。

上記有機溶媒は常温で液状の有機化合物であり、特に限定されないが、ヘキサン、シクロヘキサン、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、ジエチルエーテル、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、酢酸エチル、N, N-ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルホスホルアミド、酢酸、アセトン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、ニトロメタン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレン、クロロベンゼン、アニソール、ジフェニルエーテル、ピリジン、ニトロベンゼン等が例示できる。これら有機溶媒は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0056】

上記有機溶媒の選択により、エポキシ樹脂成形体中における層状珪酸塩の分散状態が影響されることがあり、ヘキサン、四塩化炭素、ベンゼン等の無極性有機溶媒より、極性有機溶媒の方が好ましく、非プロトン性の極性有機溶媒がより好ましい。非プロトン性の極性有機溶媒とは、強い水素結合の形成に適した水素を持たない極性有機溶媒を意味し、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、n, n-ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルホスホルアミド等が挙げられる。

【0057】

有機溶媒とエポキシ樹脂、層状珪酸塩の比率によっても、エポキシ樹脂成形体中における層状珪酸塩の分散状態が影響されることがあり、有機溶媒の種類によりその比率が異なるが、樹脂濃度、層状珪酸塩濃度が共に低い方が好ましい。エポキシ樹脂に対しては、エポキシ樹脂とエポキシ樹脂硬化剤との混合物100重量部に対し

て、有機溶媒 30 重量部以上が必須であり、有機溶媒 100 重量部以上が好ましく、有機溶媒 150 重量部以上がより好ましい。有機溶媒 5000 重量部以上では、溶液キャスト時の塗工不良や、厚膜化が困難という問題有り好ましくない。30 重量部以下では、溶液粘度が高すぎて、キャストが困難である。

層状珪酸塩に対しては、添加した層状珪酸塩の同重量部以上の有機溶媒重量であることが好ましい。

【0058】

溶液を混合する方法としては特に限定されないが、例えば、流星式攪拌装置、ホモジナイザー、メカノケミカル攪拌機等を用いる方法が好ましい。配合成分の混合順序は、層状珪酸塩と有機溶媒をあらかじめ混合しておき、エポキシ樹脂又はエポキシ樹脂溶液と混合する方法が一般的であるが、エポキシ樹脂、硬化剤、層状珪酸塩、有機溶媒、は、どの順序で混合してもよい。ゴム成分については、予めエポキシ樹脂と混合しておくか、エポキシ樹脂、硬化剤、層状珪酸塩、有機溶媒を混合した後で添加するのが好ましい。

【0059】

本発明のエポキシ樹脂成形体では、上記層状珪酸塩が広角 X 線回折測定法により測定した (001) 面の平均層間距離が 3 nm 以上であり、かつ、一部又は全部が 5 層以下に分散していることが好ましい。より好ましくは、上記平均層間距離が 3 nm 以上、5 nm 以下であり、かつ、一部又は全部が 5 層以下に分散していることである。なお、本明細書において層状珪酸塩の平均層間距離とは、層状珪酸塩の微細薄片状結晶を層とした場合の平均の層間距離を意味し、X 線回折ピーク及び透過型電子顕微鏡撮影、即ち、広角 X 線回折測定法により算出することができる。

【0060】

層状珪酸塩の平均層間距離が 3 nm 以上であるということは、層状珪酸塩の層間が 3 nm 以上に開裂していることを意味しており、また、層状珪酸塩の一部又は全部が 5 層以下に分散しているということは、層状珪酸塩の積層体の一部又は全部が分散していることを意味する。これらはいずれも層状珪酸塩の層間の相互作用が弱まっていることを意味する。

【0061】

層状珪酸塩の平均層間距離が 3 nm 以上であり、かつ、一部又は全部が 5 層以下に分散していると、本発明のエポキシ樹脂成形体は、優れた難燃性、力学的物性、高温物性、耐熱性、寸法安定性等の諸性能を発現するものとなる。平均層間距離が 3 nm 未満であると層状珪酸塩のナノメートルスケールでの分散による効果が十分に得られず、力学物性、難燃性の改善は通常の無機充填材を複合した場合と同じ範囲に留まる。平均層間距離のより好ましい下限は 3 nm、上限は 5 nm である。平均層間距離が 5 nm を超えると、層状珪酸塩の結晶薄片が層毎に

分離し、層状珪酸塩の相互作用が無視できるほど弱まるので、燃焼時の被膜形成速度が遅くなり、難燃性の向上が十分に得られないことがある。

【0062】

層状珪酸塩の一部又は全部が 5 層以下に分散しているということは、具体的には、層状珪酸塩の 10 % 以上が 5 層以下に分散している状態にあることが好ましいことを意味し、より好ましくは層状珪酸塩の 20 % 以上が 5 層以下に分散している状態である。

10 なお、層状珪酸塩の分散状態は、透過型電子顕微鏡を用いて 5 万～10 万倍で観察して、一定面積中において観察できる層状珪酸塩の積層集合体の全層数 (X) のうち 5 層以下で分散している積層集合体の層数 (Y) を計測し下記式 (3) により算出することができる。

$$5 \text{ 層以下に分散している層状珪酸塩の割合 (\%) } = (Y / X) \times 100 \quad (3)$$

【0063】

20 層状珪酸塩の積層数は、5 層以下に分層していることが好ましく、そのことにより、上記効果を得ることができるが、より好ましくは 3 層以下に分層していることであり、特に好ましくは単層状に薄片化していることである。

【0064】

本発明のエポキシ樹脂成形体において、層状珪酸塩の平均層間距離が 3 nm 以上であり、かつ、層状珪酸塩の一部又は全部が 5 層以下に分散している状態、即ち、エポキシ樹脂中に層状珪酸塩が高分散している状態であれば、エポキシ樹脂と層状珪酸塩との界面面積が増大し、層状珪酸塩の結晶薄片間の平均距離が小さくなる。

30 エポキシ樹脂と層状珪酸塩との界面面積が増大すると、層状珪酸塩の表面におけるエポキシ樹脂の拘束の度合いが高まり、弾性率等の力学的物性が向上する。また、層状珪酸塩の表面におけるエポキシ樹脂の拘束の度合いが高まると、熔融粘度や溶液粘度が高まり、成形性も向上する。更に、エポキシ樹脂中をガス分子が拡散する際には、無機物を迂回しながら拡散するため、ガスバリア性の発現も可能となる。また、同様の原理にて、気体だけでなく、有機物等のバリア性も発現することができる。

【0065】

40 更に詳しくは、層状珪酸塩の表面におけるエポキシ樹脂の拘束の度合いが高まると、常温から高温までの広い温度領域で力学物性が向上する。驚くべき事には、樹脂のガラス転移点、融点以上の高温領域でも力学物性を保持することができる。このことにより、高温時の線膨張率も低く抑えることができる。かかる理由は明らかではないが、ガラス転移点又は融点以上の領域においても、微分散状態の層状珪酸塩が一種の疑似架橋点として作用しているためにこれら物性が発現していると考えられる。

【0066】

50 また、ガスバリア性に関しては、耐溶剤性、吸湿性、吸

水性が向上するばかりか、ガス分子以外の物質のバリア性も発現する。多層プリント配線板では、銅回路からの銅のマイグレーションが問題となることがあるが、これも抑制される。さらに、これら材料では、材料に添加された微量添加物でも、表面にブリードアウトすることで、メッキ不良などの不具合を発生することがあるが、添加物のブリードアウトも起こりにくい。

【0067】

本発明では、高温物性、寸法安定性、耐溶剤性、吸湿性、バリア性が発現することで、材料の品質が向上するために、多工程を通じて製造される多層プリント配線板の歩留まりは大幅に向上する。

【0068】

一方、層状珪酸塩の結晶薄片間の平均距離が小さくなると、燃焼時において、層状珪酸塩の結晶薄片の移動による焼結体を形成し易くなる。即ち、上記平均層間距離が3nm以上となるように層状珪酸塩の結晶薄片が分散したエポキシ樹脂は、難燃被膜となり得る焼結体を形成し易くなる。この焼結体は、燃焼時の早い段階で形成されるので、外界からの酸素の供給を遮断するのみならず、燃焼により発生する可燃性ガスをも遮断することができ、優れた難燃性を発現する。

【0069】

本発明のエポキシ樹脂成形体は、ASTM E 1354に準拠して、50kW/m²の輻射加熱条件下で30分間加熱し燃焼したときの最大発熱量が350kW/m²以下であることが好ましい。最大発熱速度がこの範囲外であると、十分な難燃性を示せないことがある。より好ましくは、300kW/m²以下である。また、この条件を満たすエポキシ樹脂成形体は、多くの場合UL94に規定されている燃焼試験法においてV-0の認定水準を満たすことが出来る。

【0070】

本発明のエポキシ樹脂成形体は、ASTM E 1354に準拠して、50kW/m²の輻射加熱条件下で30分間加熱し燃焼することにより得られた燃焼残渣を0.1cm/秒で圧縮したときの降伏点応力が4.9×10³Pa以上であることが好ましい。4.9×10³Pa未満であると、わずかな衝撃により燃焼残渣が簡単に崩壊し、火災時に部品の破損等により高電圧部からの再発火等の危険性がある。

【0071】

本発明のエポキシ樹脂成形体を電子機器に用いられる多層プリント基板に用いる場合、過マンガン酸ナトリウム又は酸化剤等により粗化处理を施し表面に凹凸を形成することにより、表面に無電解メッキ、電気メッキ、スパッタリング又は真空蒸着により形成した金属配線との密着力を飛躍的に向上させることができる。これは、含有するゴム成分が、エポキシ樹脂に比べて過マンガン酸ナトリウム又は酸化剤等に溶解しやすいため、粗化处理に

よって基板表面の樹脂部分に凹凸を大きく付けることができるからである。

【0072】

本発明のエポキシ樹脂組成物及びこれを用いてなるエポキシ樹脂成形体は、コンピュータ等の電子機器に用いられる絶縁基板材料、プリント基板、積層板、樹脂付き銅箔、銅張積層板、プリプレグに適している。これらは、高い難燃性を有し、廃棄時に有害物質を排出せず環境に負荷をかけないものである。

【0073】

【実施例】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0074】

（実施例1）

ビスフェノールA型エポキシ樹脂（ダウケミカル日本社製、D. E. R. 331L）70重量部、固形エポキシ樹脂（東都化成社製、YP55）20重量部、ジシアンジアミド（アデカ社製、アデカハードナーEH-3636）3.15重量部、変性イミダゾール（アデカ社製、アデカハードナーEH-3366）1.35重量部からなるエポキシ樹脂組成物94.5重量部、層状珪酸塩としてトリオクチルメチルアンモニウム塩で有機化处理が施された合成ヘクトライト（コープケミカル社製、ルーセントライトSTN）10重量部、及び有機溶剤としてDMF（和光純薬社製、特級）400重量部をビーカーに加え、攪拌機にて1時間攪拌した後、アクリルゴム粒子（日本ゼオン社製、F351）15重量部を加え、さらに攪拌機にて1時間攪拌し、脱泡して樹脂/層状珪酸塩溶液を得た。

次いで、得られた樹脂/層状珪酸塩溶液を鋳型に入れた状態又はポリエチレンテレフタレートのシート上に塗布した状態で溶媒を除去した後、170℃で1時間加熱して硬化させ、厚さ2mm及び100μmの板状成形体を作製した。

【0075】

（実施例2）

フェノールノボラック型エポキシ樹脂（大日本インキ化学工業社製、N-770）72重量部、トリアジン構造含有フェノールノボラック樹脂（大日本インキ化学工業社製、EXB-9820）28重量部からなるエポキシ樹脂組成物100重量部、層状珪酸塩としてジメチルジオクタデシルアンモニウム塩で有機化处理がなされた合成フッ化マイカ（コープケミカル社製、ソマシフMAE-100）11重量部、及び有機溶剤としてDMF（和光純薬社製、特級）430重量部をビーカーに加え、攪拌機にて1時間攪拌した後、アクリルゴム粒子（日本ゼオン社製、F351）17重量部を加え、さらに攪拌機にて1時間攪拌し、脱泡して樹脂/層状珪酸塩溶液を得た。

次いで、得られた樹脂／層状珪酸塩溶液を鋳型に入れた状態又はポリエチレンテレフタレートシート上に塗布した状態で溶媒を除去した後、170℃で1時間加熱して硬化させ、厚さ2mm及び100μmの板状成形体を作製した。

【0076】

(実施例3)

ビスフェノールA型エポキシ樹脂（ダウケミカル日本社製、D. E. R. 331L）70重量部、固形エポキシ樹脂（東都化成社製、YP55）20重量部、ジシアンジアミド（アデカ社製、アデカハードナーEH-3636）3.15重量部、変性イミダゾール（アデカ社製、アデカハードナーEH-3366）1.35重量部からなるエポキシ樹脂組成物94.5重量部、層状珪酸塩としてトリオクチルメチルアンモニウム塩で有機化処理が施された合成ヘクトライト（コープケミカル社製、ルーセントライトSTN）10重量部、水酸化マグネシウム（協和化学社製、キスマ5J）50重量部及び有機溶剤としてDMF（和光純薬社製、特級）400重量部をビーカーに加え、攪拌機にて1時間攪拌した後、アクリルゴム粒子（日本ゼオン社製、F351）15重量部を加え、さらに攪拌機にて1時間攪拌し、脱泡して樹脂／層状珪酸塩溶液を得た。

次いで、得られた樹脂／層状珪酸塩溶液を鋳型に入れた状態又はポリエチレンテレフタレートシート上に塗布した状態で溶媒を除去した後、170℃で1時間加熱して硬化させ、厚さ2mm及び100μmの板状成形体を作製した。

【0077】

(比較例1)

合成ヘクトライト（コープケミカル社製、ルーセントライトSTN）10重量部の代わりに、平均粒子径50μmの炭酸カルシウム10重量部を用いたこと以外は実施例1と同様にして、厚さ2mm及び100μmの板状成形体を作製した。

【0078】

<評価>

実施例1～3、比較例1で得られた板状成形体の性能（層状珪酸塩の平均層間距離、5層以下に分散している層状珪酸塩の割合、燃焼時形状保持性、燃焼残渣の降伏点応力）を以下の方法で評価した。結果は表1に示した。

【0079】

(1) 層状珪酸塩の平均層間距離

X線回折測定装置（リガク社製、RINT1100）を用いて、厚さ2mmの板状成形体中の層状珪酸塩の積層面の回折より得られる回折ピークの2θを測定し、下記式(4)のブラッグの回折式により、層状珪酸塩の(001)面間隔(d)を算出し、得られたdを平均層間距離(nm)とした。

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (4)$$

式中、λは0.154であり、dは層状珪酸塩の面間隔を表し、θは回折角を表す。

10 【0080】

(2) 層状珪酸塩の剥離状態

透過型電子顕微鏡（TEM 日本電子社製「JEM-1200EX II」）写真により複合物中の層状珪酸塩の剥離状態を観察して、5層以下で存在しているものを含んで分散しているものを○と評価し、なかでも層状珪酸塩の20%以上が5層以下で存在しているものを◎とした。全てが5層を超えるものは×と評価した。

【0081】

(3) 燃焼時形状保持性

20 ASTM E 1354「建築材料の燃焼性試験方法」に準拠して、100mm×100mmに裁断した厚さ2mmの板状成形体にコーンカロリメーターによって50kW/m²の熱線を照射して燃焼させた。このとき燃焼前後の板状成形体の形状の変化を目視で観察し、下記判定基準により燃焼時形状保持性を評価した。

○：形状変化は微少であった。

×：形状変化が激しかった。

【0082】

(4) 最大発熱速度及び燃焼残渣の降伏点応力

30 ASTM E 1354「建築材料の燃焼性試験方法」に準拠して、100mm×100mmに裁断した厚さ2mmの板状成形体にコーンカロリメーターによって50kW/m²の熱線を照射して燃焼させた。このときの最大発熱速度(kW/m²)を測定した。また、強度測定装置を用いて、燃焼残渣を速度0.1cm/sで圧縮し、燃焼残渣の降伏点応力(×10³Pa)を測定した。

なお、燃焼残渣が形成されなかった場合、又は、残渣が微力で崩壊するので降伏点応力の測定が不能であった場合には、「燃焼残渣の降伏点応力」における評価を「×」とした。

【0083】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
平均層間距離(nm)	3以上	3以上	3以上	—
層状珪酸塩の剥離状態	◎	◎	◎	—
燃焼時形状保持性	○	○	○	×
最大発熱速度(kW/m ²)	400	300	240	500
燃焼残渣の降伏点応力(×10 ³ Pa)	8	8	10	×

【0084】

表1より、実施例1～3で得られた板状成形体中では、いずれも層状珪酸塩の平均層間距離が3nm以上であり、かつ、5層以下に分散している層状珪酸塩の割合が20%以上であったので、力学物性、高温時の力学物性、寸法安定性、燃焼時形状保持性に優れていた。また、難燃被膜となり得る焼結体を形成しやすいことから、最大発熱速度が遅く、燃焼残渣の降伏点応力も4.9×10³Pa以上であった。

これに対し、合成ヘクトライト（層状珪酸塩）の代わり

体中においては炭酸カルシウムが層状に分散していなかったもので、燃焼時形状保持性が悪く、難燃被膜となり得る焼結体を形成しにくいことから、最大発熱速度がかなり速く、燃焼残渣の降伏点応力が極端に低かった。

【0085】

【発明の効果】

本発明によれば、力学物性、寸法安定性、耐熱性、難燃性等に優れるエポキシ樹脂成形体を作製することのできるエポキシ樹脂組成物及びこれを用いてなるエポキシ樹脂成形体を提供できる。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)